

Rec'd PCT/PTC 03 SEP 2004

T/JP03/02201

27.02.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 3月 4日

REC'D 25 APR 2003

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-057062

[ST.10/C]:

[JP2002-057062]

出 願 人
Applicant(s):

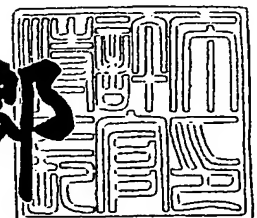
三菱マテリアル株式会社
関西電力株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3024235

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】	特許願
【整理番号】	01P03004
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01M 8/10
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内
【氏名】	駒田 紀一
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内
【氏名】	星野 孝二
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内
【氏名】	足立 和則
【発明者】	
【住所又は居所】	茨城県那珂郡那珂町向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社 総合研究所那珂研究センター内
【氏名】	細井 敬
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 2 2 号 関西電力株式会社内
【氏名】	稲垣 亨
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 2 2 号 関西電力株式会社内
【氏名】	吉田 洋之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号 関西電力株式会社内

【氏名】 佐々木 常久

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000156938

【氏名又は名称】 関西電力株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096862

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 千春

【電話番号】 03-3543-0036

【選任した代理人】

【識別番号】 100067046

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾股 行雄

【電話番号】 03-3543-0036

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057761

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

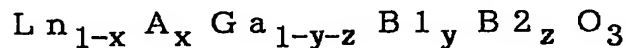
【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体酸化物形燃料電池の電極および固体酸化物形燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質焼結体から構成された骨格を有し、当該骨格の表面に電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる粒子が付着し、且つ、前記多孔質焼結体の空間内部に前記粒子が充填された状態で焼き付けられていることを特徴とする固体酸化物形燃料電池の電極。

【請求項 2】 前記多孔質焼結体が次式で示される組成を持つ材料から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池の電極。



式中、

$L n = L a、C e、P r、N d、$ および $S m$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$A = S r、C a、B a$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$B 1 = M g、A l、I n$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$B 2 = C o、F e、N i、C u$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$x = 0.05 \sim 0.3$ ；

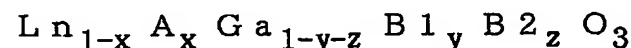
$y = 0.025 \sim 0.29$ ；

$z = 0.01 \sim 0.15$ ；

$y + z \leq 0.3$ 。

【請求項 3】 前記多孔質焼結体がイットリア安定化ジルコニアから成ることを特徴とする請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池の電極。

【請求項 4】 前記多孔質焼結体が次式で示される組成を持つ材料から成り、且つ、電極が空気極である、請求項 1 に記載の固体酸化物形燃料電池の電極。



式中、

$L n = L a、C e、P r、N d、$ および $S m$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$A = S r、C a、B a$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$B 1 = M g、A l、I n$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$B_2 = Co, Fe, Ni, Cu$ の 1 種もしくは 2 種以上；

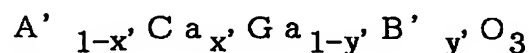
$x = 0.05 \sim 0.3$ ；

$y = 0 \sim 0.29$ ；

$0.15 < z \leq 0.3$ ；

$y + z \leq 0.3$ 。

【請求項 5】 前記多孔質焼結体が次式で示される組成を持つ材料から成り、且つ、電極が空気極である、請求項 1 記載の固体酸化物形燃料電池の電極。



式中、

$A' = 3$ 価イオンの 8 配位イオン半径が $1.05 \sim 1.15 \text{ \AA}$ の 1 種もしくは 2 種以上のランタノイド金属；

$B' = Co, Fe, Ni, Cu$ の 1 種もしくは 2 種以上；

$x' = 0.05 \sim 0.3$ ；

$y' = 0.05 \sim 0.3$ 。

【請求項 6】 前記粒子が、 $Ni, Co, Ce_{1-m} C_m O_2$ (C は Sm, Gd, Y, Ca の 1 種もしくは 2 種以上、 $m = 0 \sim 0.4$) の少なくとも 1 種を含み、電極が燃料極である、請求項 1 から請求項 3 までの何れかに記載の固体酸化物形燃料電池の電極。

【請求項 7】 前記粒子が、 $LaMnO_3, LaCoO_3, SmCoO_3$ 、および $PrCoO_3$ 系の少なくとも 1 種の材料から成り、且つ、電極が空気極である、請求項 1 から請求項 5 までの何れかに記載の固体酸化物形燃料電池の電極。

【請求項 8】 酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の片面に、請求項 1 から請求項 7 までの何れかに記載の電極が一体に形成されていることを特徴とする固体酸化物形燃料電池の電極／電解質積層体。

【請求項 9】 酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の両面に、請求項 1 から請求項 3 までの何れかに記載の電極が一体に形成されていることを特徴とする固体酸化物形燃料電池の電極／電解質積層体。

【請求項 10】 酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の片面に、請求

項 1 から請求項 5 または請求項 7 の何れかに記載の電極が一体に形成され、他面に請求項 1 から請求項 3 または請求項 6 の何れかに記載の電極が一体に形成されていることを特徴とする固体酸化物形燃料電池の電極／電解質積層体。

【請求項 1 1】 電極の骨格と固体電解質層とが、同一または同系の材料から形成されていることを特徴とする請求項 8 から請求項 1 0 までの何れかに記載の電極／電解質積層体。

【請求項 1 2】 請求項 1 から請求項 7 までの何れかに記載の電極から成る空気極および／または燃料極を備えていることを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【請求項 1 3】 請求項 8 から請求項 1 1 までの何れかに記載の電極／電解質積層体を備えていることを特徴とする固体酸化物形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質形燃料電池（S O F C）の電極、および、その電極を用いた固体電解質形燃料電池に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

S O F C は、円筒型と平板型に大別され、平板型にはパイポーラ型とモノリス（一体）型があるが、いずれも酸化物イオン伝導体からなる固体電解質を電極の空気極（カソード）と燃料極（アノード）との間に挟んだ積層構造を有する。この積層体からなる単セルを、インターコネクタ（セパレータ）を介して接続し、必要によりガス供給用のディストリビュータを電極とインターコネクタとの間に介在させるか、インターコネクタにディストリビュータ構造を付与する。

【0 0 0 3】

S O F C では、空気極側に酸素（空気）が、燃料極側に燃料ガス（ H_2 、 CO 、 CH_4 等）が供給される。空気極側に供給された酸素は、空気極を通過して固体電解質との界面近傍に到達すると、ここで空気極から電子を受け取って、酸化物イオン（ O^{2-} ）にイオン化される。生成した酸化物イオンは、固体電解質中を

燃料極の方向に向かって拡散移動し、燃料極との界面近傍で燃料ガスと反応して、反応生成物 (H_2O 、 CO_2 等) を生じ、燃料極に電子を放出する。この電子を外部に電気として取り出す。

【0004】

S O F C の電極反応、例えば、空気極側で起こる酸素分子から酸化物イオンへのイオン化反応 ($1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$) は、酸素分子と電子と酸化物イオンの三者が関与することから、(1) 酸化物イオンを運ぶ固体電解質と、(2) 電子を運ぶ空気極と、(3) 酸素分子を供給する気相 (空気)、の三相の界面でしか起こらないと言われている。燃料極側でも同様に、固体電解質と、燃料極と、気相の燃料ガスとの三相界面で電極反応が起こる。従って、三相界面 (これは一次元的であるので、より正確には「三相界面長さ」である) を増大させることが電極反応の円滑な進行に有利であると考えられている。

【0005】

固体電解質の材料には、酸化物イオン伝導性が高く、空気極側の酸化性雰囲気から燃料極側の還元性雰囲気までの条件下で化学的に安定で、熱衝撃に強いことが求められる。かかる要件を満たす固体電解質材料として従来より使用されているのが、イットリア安定化ジルコニア (Y S Z) である。

【0006】

一方、電極である空気極と燃料極は、いずれも電子伝導性の高い材料から構成する必要がある。空気極材料は、1000℃前後の高温の酸化性雰囲気中で化学的に安定でなければならぬため、金属は不適當であり、電子伝導性を持つペロブスカイト型酸化物材料が適している。かかる材料の例として、 LaMnO_3 、 LaCoO_3 、 SmCoO_3 、 PrCoO_3 、さらにはこれらの化合物の La、Sm または Pr の一部を Sr、Ca 等で置換した固溶体等があるが、熱膨張率が Y S Z に近い LaMnO_3 またはその固溶体が主に使用されている。燃料極材料は、Ni、Co 等の金属、或いは Ni-Y S Z、Co-Y S Z 等のサーメットが一般的である。なお、Ni 等の金属は、製造時には通常は NiO 等の酸化物の形態であるが、燃料電池の運転時に金属に還元される。

【0007】

固体電解質は、酸化物イオンの移動媒体であると同時に、燃料ガスと空気とを直接接触させないための隔壁としても機能するので、ガス不透過性の緻密な層とする。一方、電極（空気極と燃料極）は、ガスを透過させることができるように多孔質の層とする。各層は、溶射法、電気化学的蒸着（EVD）法、スラリーを用いたシート成形法、スクリーン印刷法等により形成される。

【 0 0 0 8 】

上記したように、SOFCの電極（空気極と燃料極）は、多孔質で、且つ三相界面長さが大きいことが求められている。三相界面長さを大きくするため、特開平1-227362号公報には、電極層の電解質に接する部分に細粒が、その他の部分には粗粒が存在するように粒度調整を行うことが提案されている。また、シート成形法を用いる場合、焼結時に熱分解して除去される有機物の粉末（即ち、室温で固体）を増孔剤として添加してシート成形を行うことにより、電極の気孔率を増大させることが知られている（例えば、特開平6-251772号、同6-206781号各公報参照）。

【 0 0 0 9 】

さらに、主に電解質と電極の界面における急激な熱膨張率の変化を避ける目的で、この界面での組成変化をなだらかにした傾斜組成を採用することも、特開平2-278663号公報を初めとして多くの特許公報に記載されている。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の電極材料の粒度調整や増孔剤としての有機粉末の添加といった手段によるSOFCの電極の気孔率の調整は、三相界面長さを十分に大きくすることができず、従って電極反応が制限され、分極が大きくなってSOFCの出力が低下するという問題があった。

【 0 0 1 1 】

また、従来のSOFCは、電極と電解質の材料が異なるため、両者の熱膨張率を完全に一致させることが困難であり、熱歪みが入り易かった。この問題は、上記の界面における傾斜組成により緩和できるが、傾斜組成は熱膨張率を一致させるものではないので根本的な解決策ではない上、傾斜組成層の形成に手間がかか

りコスト高となる。

【0012】

本発明はこれらの問題点を解消することができる、固体酸化物型燃料電池の電極および固体酸化物形燃料電池を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

そこで、発明者らは、これらの問題点を解消するため、特開平8-49002号公報に開示されている多孔質金属体の製造方法に着目し、この多孔質金属体の製造方法を電極形成用のセラミック材料に応用することを試みて検討を重ねた結果、先に特開2000-200614を出願した。この発明では、比表面積の大きい三次元網状構造を持つ多孔質骨格の外表面および気孔の表面に電極材料より成る粒子を付着させたものから構成するものであり、これにより、電極中の三相界面長さが大幅に増大し、電極特性が著しく向上すると共に、電極の多孔質骨格が非常に大きな比表面積を持つため、熱衝撃および熱歪みに対する緩和作用が働き、電解質との熱膨張率の差による電極の破壊の発生を防ぐことができる。

【0014】

しかしながら、本発明者らはその後も前記電極特性や熱衝撃に対する更なる改善を図るべく研究を進め、その結果、以下の発明を提案するに至った。

【0015】

すなわち、本発明は、酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質焼結体から構成された骨格を有し、この骨格の表面に電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる粒子が付着し、且つ、前記多孔質焼結体の空間内部に前記粒子が充填された状態で焼き付けられていることを特徴とする、固体酸化物型燃料電池の電極である。好ましくは、この電極は、酸化物イオン伝導性の緻密な固体電解質層の片面または両面に、電解質と一体に形成された、電極／電解質積層体または電極／電解質／電極積層体の形態をとる。

【0016】

本発明はまた、上記構造の電極からなる空気極および／または燃料極を備えて

いることを特徴とする固体酸化物型燃料電池である。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、図に基づいて本発明の実施形態を説明する。

【0018】

図1は本発明に係る電極の内部構造を模式的に示す図である。

図1に示すように、本実施形態の電極は、三次元網状構造の多孔質焼結体から成る骨格11に粒子12を付着させた構造を備えている。この三次元網状構造の骨格11は、液体の蒸発による気泡発生により生成した大きな気孔13（即ち、網状構造の気孔）を有しており、骨格11の外表面に粒子12が付着し、且つ、この大きな気孔13の内部に粒子12が充填された状態で焼き付けられている。

【0019】

尚、焼結体内部は骨格11を構成する粒子間の小さい気孔の集まりで構成されるが、本実施形態では作図を簡略化し、その部分は点状に描かれている。

【0020】

上記構造では、粒子12が付着した骨格11の外表面と粒子12が充填された網状構造内の大きな気孔13が電極面となる。従って、先の出願（特開2000-200614号公報参照）に比べて、電極の表面積が増大するため三相界面長さも著しく大きくなり、電極特性の更なる向上が期待できる。また、電極骨格の気孔率が非常に大きいため、熱衝撃および熱歪みに対する緩和作用も大きく、電解質との熱膨張率の差による破壊の発生を防ぐことができる。

【0021】

電極の骨格11は、固体電解質に通じる酸化物イオンの通り道になるので、ある程度の酸化物イオン伝導性が必要である。そのため、骨格の材料としては、酸化物イオン伝導性材料および酸化物イオン混合伝導性材料から選ばれた少なくとも1種を用いる。

【0022】

一方、付着粒子12は、三相界面で酸化物イオンの受渡しに必要な電子の通り道になるので、ある程度の電子伝導性が必要である。そのため、付着粒子は、電

子伝導性材料および酸化物イオン混合伝導性材料から選ばれた少なくとも1種の材料から構成する。好ましくは、付着粒子の少なくとも一部は電子伝導性材料から構成する。即ち、付着粒子は電子伝導性材料のみからなるか、または電子伝導性材料と酸化物イオン混合伝導性材料との混合物からなる。

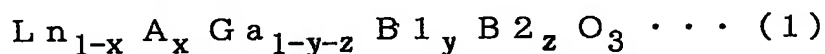
【0023】

骨格11に適した材料としてまず挙げられるのは、従来より固体酸化物型燃料電池の固体電解質として使用されてきた酸化物イオン伝導性材料である。即ち、代表的には、ホタル石型結晶構造を持つイットリア安定化ジルコニア（YSZ）であるが、燃料電池用の固体電解質として使用できることが知られている他の酸化物イオン伝導性材料も使用することができる。

【0024】

YSZを凌ぐ導電性を示す酸化物イオン伝導性材料として、次の(1)式で示される組成を持つ、ペロブスカイト型結晶構造のランタンガレート系材料がある。この材料は、固体酸化物型燃料電池の固体電解質として好適な特性を持ち、低温でも高い導電性を示すので、従来の1000℃前後より運転温度を低くした固体酸化物型燃料電池の構築が可能となる。この材料も、本発明における電極の骨格材料として非常に好適である。

【0025】



式中、

$Ln = La, Ce, Pr, Nd$ 、およびSmの1種もしくは2種以上、好ましくはLaおよび/またはNd、より好ましくはLa；

$A = Sr, Ca, Ba$ の1種もしくは2種以上、好ましくはSr；

$B1 = Mg, Al, In$ の1種もしくは2種以上、好ましくはMg；

$B2 = Co, Fe, Ni, Cu$ の1種もしくは2種以上、好ましくはCoまたはFe、より好ましくはCo；

$x = 0.05 \sim 0.3$ 、好ましくは $0.10 \sim 0.25$ 、より好ましくは $0.17 \sim 0.22$ ；

$y = 0.025 \sim 0.29$ 、好ましくは $0.025 \sim 0.17$ 、より好まし

x は $0.09 \sim 0.13$;

$z = 0.01 \sim 0.15$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.15$ 、より好ましくは $0.07 \sim 0.10$;

$y + z \leq 0.3$ 、好ましくは $y + z = 0.10 \sim 0.25$ 。

【0026】

骨格を酸化物イオン混合伝導体から形成する場合、適当な材料として、上記 (1) 式で示され、 L_n 、 A 、 B_1 、 B_2 、および x は上記の通りであり、 y および z が次の通りである、ペロブスカイト型構造のランタンガレート系材料が挙げられる。

ここで、 $y = 0 \sim 0.29$ 、好ましくは $0.025 \sim 0.17$ 、より好ましくは $0.09 \sim 0.13$;

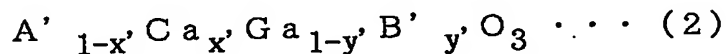
$0.15 < z \leq 0.3$ 、好ましくは $0.15 < z \leq 0.25$;

$y + z \leq 0.3$ 、好ましくは $y + z = 0.10 \sim 0.25$ 。

即ち、上記 (1) 式で示される組成を持つランタンガレート系材料は、 z 値が 0.15 以下であると、イオン輸率が大きくなって酸化物イオン伝導体となるが、 z 値が 0.15 を超えるとイオン輸率が低下し、酸化物イオン混合伝導体となる。

【0027】

骨格材料に適した別の酸化物イオン混合伝導体として、次の (2) 式で示される、やはりペロブスカイト型結晶構造の材料がある :



式中、

$A' = 3$ 価イオンの 8 配位イオン半径が $1.05 \sim 1.15 \text{ \AA}$ の 1 種もしくは 2 種以上のランタノイド金属 ;

$B' = Co$ 、 Fe 、 Ni 、 Cu の 1 種もしくは 2 種以上、好ましくは Co

$x' = 0.05 \sim 0.3$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.2$;

$y' = 0.05 \sim 0.3$ 、好ましくは $0.08 \sim 0.2$ 。

【0028】

A' 金属の例は、 Nd 、 Pr 、 Sm 、 Ce 、 Eu 、 Gd 等であり、このうち特

に好ましいのはNdである。上の(2)式で示される材料は、(1)式で示される材料よりさらに高い導電性を示すことができる。

【0029】

電極が燃料極(アノード)である場合、骨格が上記の酸化物イオン混合伝導体からなると、燃料極が曝される還元雰囲気において全導電率が低下するので好ましくない。電極が空気極(カソード)である場合には、骨格が酸化物イオン混合伝導体であっても上記のような問題はない。従って、空気極の骨格材料は、酸化物イオン伝導体でも酸化物イオン混合伝導体でもよく、その両者の混合物でもよい。

【0030】

この三次元網状構造を持つ骨格11の外表面に付着した粒子12と気孔13に充填した粒子12は、前述のように、電子伝導性材料および/または酸化物イオン混合伝導性材料から構成する。これら粒子12は、従来より燃料極または空気極に使用されてきた材料から構成することができる。

【0031】

燃料極の付着粒子の材料としては、Ni、Co、 $Ce_{1-m}C_mO_2$ (CはSm、Gd、Y、Caの1種もしくは2種以上、 $m=0\sim0.4$)から選ばれた少なくとも1種を使用することができる。このうち、 $Ce_{1-m}C_mO_2$ (これは $m=0$ の場合は CeO_2 である)は酸化物イオン混合伝導体であり、金属は当然ながら電子伝導体である。好ましいのは、NiとCoから選ばれた少なくとも1種の金属(好ましくはNi)と、 $Ce_{1-m}C_mO_2$ との混合物である。

【0032】

空気極の付着粒子の材料としては、電子伝導性材料または酸化物イオン混合伝導性材料である、 $LaMnO_3$ 系、 $LaCoO_3$ 系、 $SmCoO_3$ 系、 $PrCoO_3$ 系の少なくとも1種の材料を使用できる。ここで、例えば、 $LaMnO_3$ 系材料とは、LaまたはMnの一部を他の金属で置換した材料も含む意味であり、残りの材料についても同様である。例えば、従来から知られているLaの一部をSrおよび/またはCaで置換した材料も使用できる。

【0033】

固体酸化物型燃料電池の電極は固体電解質層と一体化した形態で使用される。本発明に係る三次元網状構造の多孔質焼結体に電極材料の粒子を付着してなる電極は、焼結前の熱圧着または焼結した電極への電解質材料の溶射といった方法で、電解質材料と一体化することができる。

【 0 0 3 4 】

固体電解質と一体化させた場合に問題となる、電解質／電極の界面での熱歪みを解消ないし最小限にするため、電極の骨格を、固体電解質層と同一または同系の材料から構成しても良い。同系の材料とは、主成分と結晶構造が同じ材料を意味する。

【 0 0 3 5 】

例えば、固体電解質が Y S Z の場合には、電極の骨格も Y S Z から構成することができる。また、固体電解質が、上記 (1) 式で示される酸化物イオン伝導体 (即ち、 z 値が 0 . 1 5 以下) からなる場合には、電極の骨格も、これと同じ酸化物イオン伝導体から構成するか、或いは同系の酸化物イオン混合伝導体である、同じ (1) 式で示されるが、 z 値が 0 . 1 5 より大きい材料、を使用することができる。また、上記 (2) 式で示される化合物も、ペロブスカイト型構造の希土類ガレート系という点で共通する同系材料であるので、電極骨格として十分に使用できる。

【 0 0 3 6 】

このように電極の大部分を占める骨格の材料を固体電解質の材料と同一または同系の材料とすると、電解質／電極の界面での熱歪みの問題を解消または著しく軽減することができる。しかし、本発明では、電極の骨格が大きな表面積を持つ三次元網状構造となっており、この構造が熱衝撃や熱応力に対して緩和作用を示すので、電解質と電極骨格が異質の材料であっても、両者の熱膨張率の差による破壊の発生は起こりにくい。

【 0 0 3 7 】

次に、図 2 に基づいて本発明が適用された平板型固体電解質形燃料電池の構成を説明する。

図 2 中、符号 1 は燃料電池スタックを示し、固体電解質層 2 の両面に燃料極 3

と空気極層 4 を配した発電セル 5 と、燃料極層 3 の外側の燃料極集電体 6 と、空気極層 4 の外側の空気極集電体 7 と、各集電体 6、7 の外側のセパレータ 8 を順番に積層した構造を有する。

また 燃料電池スタック 1 の側方には、各セパレータ 8 の燃料通路 11 に接続管 13 を通して燃料ガスを供給する燃料用マニホールド 15 と、各セパレータ 8 の酸化剤通路 12 に接続管 14 を通して酸化剤ガスを供給する酸化剤用マニホールド 16 とが、発電セル 5 の積層方向に延在して設けられている。

【0038】

図 3～図 5 は、図 2 に示した固体電解質形燃料電池の発電セル 5 部分の内部構造を示している。図中、符号 4 は空気極、符号 2 は固体電解質層、符号 3 は燃料極である。

【0039】

ここで、図 3 は本発明の電極を燃料極 3 として用いた実施形態を示し、図 4 は同、電極を空気極 4 として用いた実施形態を示し、図 5 は同、電極を燃料極 3 と空気極 4 に用いた実施形態を示している。

何れの構成においても、電極特性を大幅に向上し、且つ、熱衝撃や熱歪みを著しく減少した、固体酸化物形燃料電池を実現することができる。

【0040】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る固体酸化物型燃料電池の電極は、比表面積の大きい三次元網状構造を持つ多孔質焼結体（骨格）の表面に電極材料の粒子を付着させ、且つ、この多孔質焼結体の空間内部に電極材料の粒子を充填し焼き付けたものから構成したので、電極中の三相界面長さが大幅に増大し、電極特性が著しく向上する。

また、電極の多孔質骨格が非常に大きな比表面積を持つため、熱衝撃および熱歪みに対する緩和作用が働き、電解質との熱膨張率の差による電極の破壊の発生を防ぐことができる。

さらに、電極の多孔質骨格を電解質と同じ材料から作製することができ、その場合には電解質との熱膨張率の差がなくなり、熱歪みの発生そのものを解消する

ことができる。

【0041】

係る電極を用いることにより、出力特性と信頼性が大幅に向上した固体酸化物形燃料電池を実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る電極の構造を模式的に示す図。

【図2】

同、電極を用いた固体電解質形燃料電池の構造を示す図。

【図3】

同、電極を用いた発電セルの構造を示す断面図。

【図4】

同、電極を用いた図3とは別の発電セルの構造を示す断面図。

【図5】

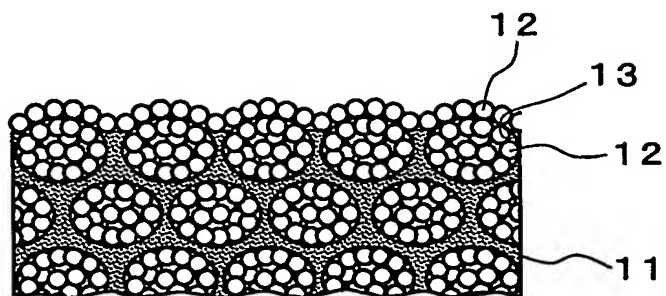
同、電極を用いた図4とは別の発電セルの構造を示す断面図。

【符号の説明】

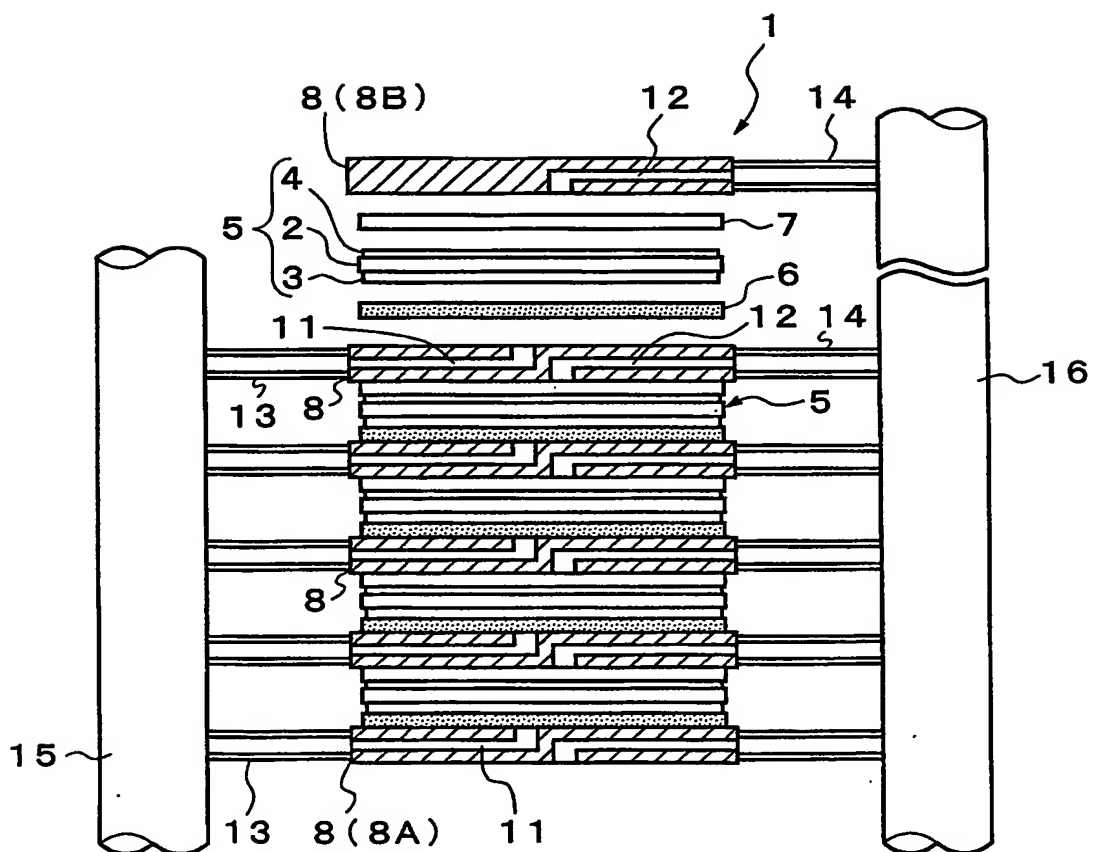
- 2 固体電解質層
- 3 燃料極
- 4 空気極
- 11 骨格
- 12 粒子
- 13 多孔質焼結体の空間内部（大きな気孔）

【書類名】 図面

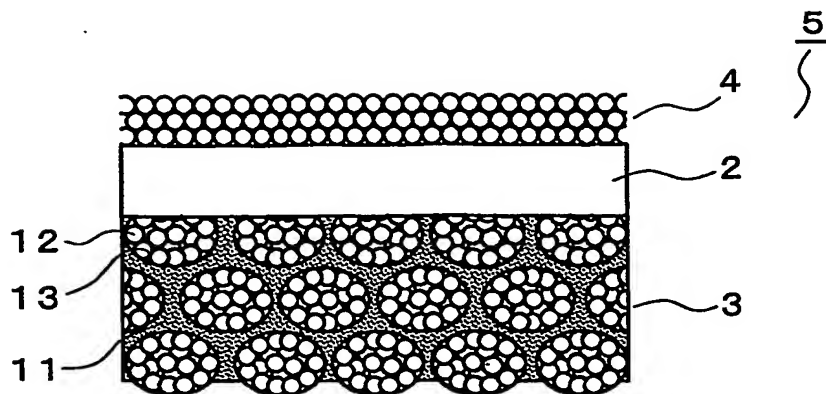
【図 1】



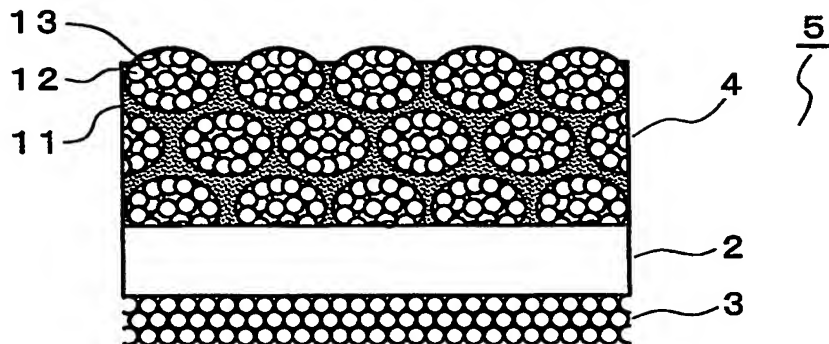
【図 2】



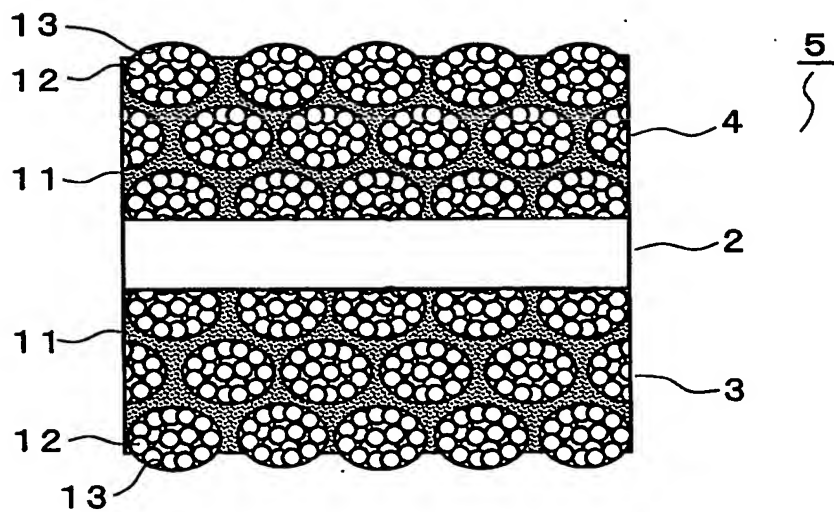
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極特性を大幅に向上し、且つ、熱衝撃や熱歪みを著しく減少した、固体酸化物形燃料電池の電極および固体酸化物形燃料電池を提供する。

【解決手段】 前記電極は、酸化物イオン伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる三次元網状構造の多孔質焼結体から構成された骨格 1 1 を有する。この骨格 1 1 の表面に電子伝導性材料および／または酸化物イオン混合伝導性材料からなる粒子 1 2 が付着し、且つ、前記多孔質焼結体の空間内部 1 3 に前記粒子 1 2 が充填された状態で焼き付けられている。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-057062
受付番号	50200295104
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 3月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月 4日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 6 4]

1. 変更年月日 1 9 9 2 年 4 月 1 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名 三菱マテリアル株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 5 6 9 3 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 3 番 2 2 号
氏 名 関西電力株式会社